

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

|  |  |   |
|--|--|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts              | <b>WEITERES<br/>VORGEHEN</b>                                       | siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5 |
| Internationales Aktenzeichen<br><br>PCT/EP 01/ 02612 | Internationales Anmeldedatum<br>(Tag/Monat/Jahr)<br><br>08/03/2001 | (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)<br><br>10/03/2000  |
| Anmelder<br><br>SAMANT, Gurudas                      |  |   |

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 14 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Sonstehnhaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
  - Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbar gezeigten **Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
  - in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.
  - zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
  - bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
  - Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.  **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3.  **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

- wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KATALYTISCHEN BEHANDLUNG VON SCHWEFEL- UND  
STICKSTOFFOXIDE ENTHALTENDEN ABGASEN

#### 5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

- wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

#### 6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

- wie vom Anmelder vorgeschlagen
- weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.
- keine der Abb.



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02612

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 B01D53/86 B01D53/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.    |
|------------|--|-----------------------|
| X          | EP 0 885 649 A (VON ROLL UMWELTTECHNIK AG)<br>23. Dezember 1998 (1998-12-23)<br>Spalte 5, Zeile 15 – Zeile 44<br>Spalte 7, Zeile 46 – Zeile 51; Abbildung 1                      | 1, 3-8,<br>11, 12, 15 |
| Y          | ---  | 2, 9, 10,<br>13, 14   |
| X          | EP 0 791 389 A (ERC EMISSIONS REDUZIERUNGS CON) 27. August 1997 (1997-08-27)<br>Spalte 6, Zeile 22 – Zeile 48<br>Spalte 9, Zeile 48 – Spalte 10, Zeile 21;<br>Abbildung 1<br>--- | 1, 4-6, 8,<br>12      |
| Y          | EP 0 826 408 A (KATALYSATORENWERKE HUELS GMBH) 4. März 1998 (1998-03-04)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 6, Zeile 13 – Zeile 15; Ansprüche<br>---                          | 2<br>-/-              |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31. Juli 2001

08/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Eijkenboom, A



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02612

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie <sup>e</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|---|--------------------|
| Y                      | EP 0 161 470 A (LINDE AG)<br>21. November 1985 (1985-11-21)<br>Abbildungen 1,2<br>---   | 9, 10              |
| Y                      | EP 0 682 974 A (METALLGESELLSCHAFT AG)<br>22. November 1995 (1995-11-22)<br>Spalte 3, Zeile 48 -Spalte 4, Zeile 22;<br>Abbildung 2<br>---             | 13, 14             |
| A                      | WO 97 09112 A (ELEX AG ;LEIBACHER ULRICH<br>(CH); ECKERT WALTER (CH))<br>13. März 1997 (1997-03-13)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Abbildung 1<br>--- | 1-15               |
| A                      | EP 0 211 458 A (METALLGESELLSCHAFT AG)<br>25. Februar 1987 (1987-02-25)<br>Spalte 4, Zeile 40 -Spalte 5, Zeile 38;<br>Abbildung 1<br>-----            | 1-15               |



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02612

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)  |  | Publication date   |
|--|------------------|--|--|--|
| EP 0885649                             | A<br>23-12-1998  | CA 2241119 A<br>CZ 9801942 A<br>HU 9801342 A<br>JP 11070318 A<br>NO 982748 A<br>PL 326880 A<br>TW 386894 B<br>US 6117405 A                 |  | 20-12-1998<br>13-01-1999<br>28-06-1999<br>16-03-1999<br>21-12-1998<br>21-12-1998<br>11-04-2000<br>12-09-2000               |
| EP 0791389                             | A<br>27-08-1997  | DE 19606135 A  |  | 21-08-1997   |
| EP 0826408                             | A<br>04-03-1998  | DE 19635385 A  |  | 05-03-1998   |
| EP 0161470                             | A<br>21-11-1985  | DE 3412870 A<br>DE 3505354 A<br>AT 35779 T<br>CS 8502576 A<br>DD 231742 A<br>DE 3563820 D<br>JP 60248220 A<br>US 4836988 A<br>US 4725416 A |  | 17-10-1985<br>17-10-1985<br>15-08-1988<br>14-08-1989<br>08-01-1986<br>25-08-1988<br>07-12-1985<br>06-06-1989<br>16-02-1988 |
| EP 0682974                             | A<br>22-11-1995  | DE 4417453 C<br>JP 7308547 A   |  | 04-01-1996<br>28-11-1995   |
| WO 9709112                             | A<br>13-03-1997  | AT 1177 U<br>AT 199660 T<br>AU 6352396 A<br>DE 29623503 U<br>DE 59606600 D<br>EP 0863790 A<br>ES 2156282 T<br>US 6156277 A                 |  | 27-12-1996<br>15-03-2001<br>27-03-1997<br>17-09-1998<br>19-04-2001<br>16-09-1998<br>16-06-2001<br>05-12-2000               |
| EP 0211458                             | A<br>25-02-1987  | DE 3526008 A<br>AT 40954 T<br>CA 1254367 A<br>DE 3662174 D<br>ES 2001027 A<br>US 4810478 A   |  | 22-01-1987<br>15-03-1989<br>23-05-1989<br>06-04-1989<br>16-04-1988<br>07-03-1989   |



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. September 2001 (13.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/66233 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>2</sup>: **B01D 53/86**, 53/50

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: SAMANT, Gurudas [DE/DE]; Zur Schmiede 1, 35112 Fronhausen (DE). SAUTER, Gerd [DE/DE]; Schnuckleinsberg 3, 91788 Pappenheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02612

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AT, AU, BA, BG, BR, CA, CH, CN, CR, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KP, KR, LK, LU, MK, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SE, SG, SI, SK, TR, UA, UG, US, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. März 2001 (08.03.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

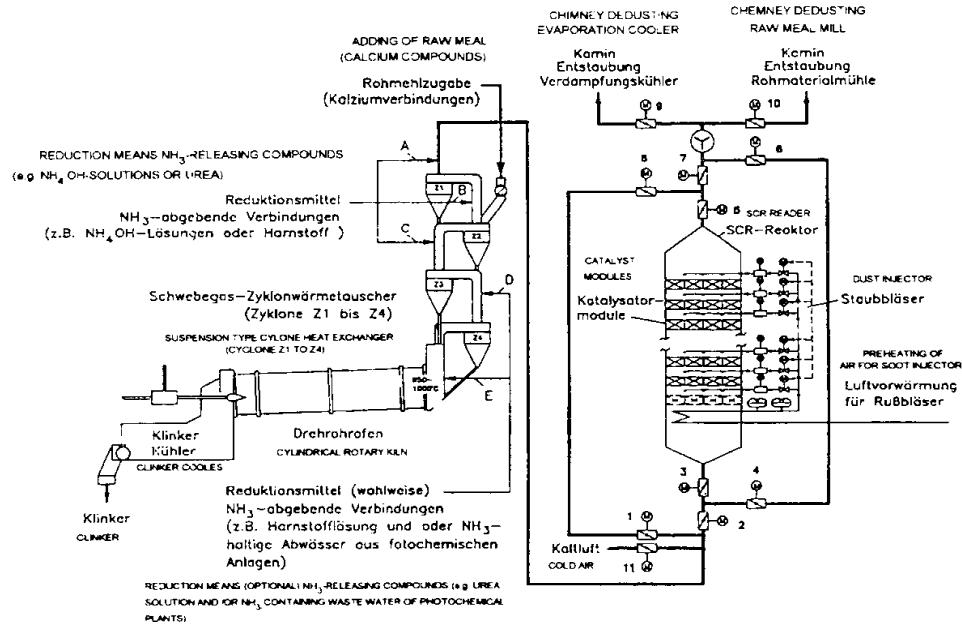
(25) Einreichungssprache: Deutsch  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
(30) Angaben zur Priorität:  
100 11 325.7 10. März 2000 (10.03.2000) DE  
100 11 327.7 10. März 2000 (10.03.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

**(54) Title:** METHOD AND DEVICE FOR CATALYTICALLY TREATING EXHAUST GAS CONTAINING DUST AND OXYGEN

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KATALYTISCHEN BEHANDLUNG VON SCHWEFEL- UND STICKSTOFFOXIDE ENTHALTENDEN ABGASEN

**WO 01/66233 A1**



**(57) Abstract:** The invention relates to a method and a device for catalytically treating exhaust gas containing sulphur oxide and nitrogen oxides, dust and oxygen and emanating from chemical processes or the combustion of fossil secondary fuels or fossil fuels from power plants, such as waste or slurry, or from glass and cement works. The exhaust gas is freed from sulphur oxides and nitrogen oxides in a reactor having a solid catalyst and at a temperature ranging from 200 °C to 500 °C and in the presence of and/or by adding one or more mediums selected from free oxides, carbonates and hydroxides of calcium, magnesium, sodium and potassium.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

---

**(57) Zusammenfassung:** Bei einem Verfahren und einer Vorrichtung zur katalytischen Behandlung von Schwefel- und Stickoxiden enthaltenden staub- und sauerstoffhaltigen Abgasen aus chemischen Prozessen oder der Verbrennung von Fossilien z. B. Kraftwerke oder Sekundärbrennstoffen - wie Müll- oder Klärschlamm - oder aus Glas und Zementwerken werden in Gegenwart und/oder unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus freien Oxiden, Carbonaten und Hydroxiden von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium in einem Reaktor mit festem Katalysator im Temperaturbereich von 200 °C bis 500 °C die Abgase von Schwefel- und Stickoxiden befreit.

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KATALYTISCHEN BEHANDLUNG VON SCHWEFEL- UND STICKSTOFFOXIDE ENTHALTENDEN ABGASEN

**Beschreibung**

Bei chemischen Prozessen oder bei der Verbrennung von fossilen z. B. Kraftwerke oder Sekundärbrennstoffen - wie Müll oder Klärschlamm oder bei der Glas und Zementerzeugung - entstehen Abgase, die neben anderen Schadstoffen auch Schwefel- und Stickoxide enthalten. In der Fachwelt werden die Schwefeloxide ( $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ ) als  $\text{SO}_x$  und die Stickoxide ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ ) als  $\text{NO}_x$  bezeichnet. Schwefel- und Stickoxide sind gasförmige Schadstoffe, die als Umweltgifte wirken und daher aus den Abgasen entfernt werden müssen, bevor diese in die Atmosphäre gelangen. In den zurückliegenden Jahren wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, die Schwefel- und Stickoxidemissionen zu mindern. Im Zusammenhang mit der Entstickung von Abgasen sind mehrere Verfahren in Anwendung. Das derzeit am häufigsten eingesetzte Verfahren ist das SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction). Dabei werden Ammoniak oder ammoniumhaltige Verbindungen in die Katalysator enthaltende Reaktionskammer eingeleitet und die Stickoxide im Rauchgas zu Stickstoff und Wasserdampf umgesetzt. Im Zusammenhang mit dem SCR-Verfahren wird berichtet, dass bei  $\text{SO}_2$ -haltigen Abgasen Schwefelsäure und Ammoniumhydrogensulfat gebildet werden. Die Bildung von Schwefelsäure und Ammoniumhydrogensulfat ist unerwünscht, da sie in den Anlageteilen, die hinter dem Reaktor geschaltet sind, erhebliche Korrosionsprobleme verursachen. Aufgrund dessen werden in der Regel bei  $\text{SO}_2$ -haltigen Abgasen gesonderte Entschwefelungsanlagen vor das SCR-Verfahren eingeschaltet, die nach dem Prinzip der

Trocken- oder Nass-Rauchgas-Entschwefelungs-Anlage (REA) arbeiten. Bei nassen Verfahren wird das Abgas abgekühlt und für das anschließende SCR-Verfahren wieder aufgeheizt, was in den meisten Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen der Fall ist. Solche Verfahren sind mit hohen Kosten verbunden und die Bildung von  $\text{CaSO}_3$  entsprechend der Reaktion  $\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$  ist nicht zu vermeiden. Die Anwesenheit von  $\text{CaSO}_3$  in Deponiestoffen ist umweltgefährdend.

Die EP-A-0 671 201 beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung von Schwefeltrioxid und zur Entstickung - insbesondere in Müllverbrennungsanlagen -, wobei Ammoniak bzw. ammoniumhaltige Verbindungen in den Rauchgasstrom vor einem Wärmetauscherpaket, vorzugsweise vor dem letzten Wärmetauscherpaket, oder vor der Rauchgasreinigung in das Rauchgas eingebracht werden, so dass die katalytische Entstickung der entstaubten Rauchgase dann im Niedertemperaturbereich insbesondere zwischen 100 °C und 280 °C betrieben wird. Zielsetzung ist die Reduzierung der  $\text{SO}_3$ -Konzentration vor dem SCR-Reaktor durch Bildung von Ammoniumsulfat. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass nicht nur Ammoniumsulfat-Aerosole gebildet werden, sondern auch Ammoniumhydrogensulfat, das sich später auf den Katalysatoren niederschlägt. Die Ammoniumsulfat-Aerosole sind nur schwer in nachgeschalteten Filtereinrichtungen zu entstauben, so dass die Umwelt erheblich belastet wird. Darüber hinaus ist für die  $\text{SO}_2$ -Entfernung ein gesonderter Wäscher notwendig. Das Rauchgas muss nach dem Wäscher wieder aufgeheizt werden, was nicht allein durch Wärmeaustausch gelingt. Somit ist eine Zusatzfeuerung, z. B. Flächenbrenner mit Erdgas, erforderlich. Nachteile sind hohe Investitions- und Betriebskosten.

Die Herstellung von Zement umfasst das Gewinnen und Aufbereiten der Rohstoffe, das Brennen des im Wesentlichen aus Kalkstein, Ton und Kieselsäure bestehenden Rohstoffgemisches zu Zementklinker in einem Ofen und gemeinsames Vermahlen des Klinkers mit Zermahlstoffen, z. B.  $\text{CaSO}_4$ , zu Zement. In der Bundesrepublik Deutschland werden ca. 97 % des Zementklinkers in Drehrohröfen gebrannt, die mit Erdgas, Öl, Kohlenstaub oder Sekundärbrennstoffen geheizt werden. Im Flammenbereich des Ofens mit Gastemperaturen von 1 800 °C bis 2 000 °C werden Brennguttemperaturen von 1 350 °C bis 1 500 °C erreicht, die für die Zementklinkerbildung erforderlich sind. Die Vorwärmung des Rohmehls erfolgt entweder im Drehrohrofen selbst oder aber in einem separaten Vorwärmer, der vorzugsweise aus mehreren hintereinander angeordneten Zylindern besteht. Die heißen Abgase des Drehrohrofens durchströmen die Zylinder von unten nach oben. Das Rohmehl wird den Abgasen vor dem obersten Zyklon zugegeben. In den einzelnen Zylindern wird der Staub aus dem Gas abgeschieden und vor dem nächstfolgenden Zyklon erneut in

den Gasstrom suspendiert. Auf diese Weise wird das Rohmehl erwärmt. Das Abgas hat nach den Verlassen des obersten Zylkons noch Temperaturen von 300 °C bis 400 °C und weist einen Staubgehalt von 50 - 100 g/m<sup>3</sup><sub>N. tr.</sub> auf. Bei einer Abgasmenge von beispielsweise ca. 100 000 m<sup>3</sup><sub>N. tr.</sub>/h und ca. 100 t/h Rohmehlaufgabe befinden sich 5 t/h bis 10 t/h Staub im Abgas, d. h. die Staubabscheidung in den Zylklen liegt insgesamt zwischen 80 % und 95 %. Der restliche Wärmeinhalt der staubhaltigen Abgase wird in der Mahlanlage für die Rohmehltrocknung verwertet. Der Staub aus der Filtereinrichtung der Mahlanlage wird als Rohmehl bezeichnet und ist der Ausgangsstoff für den Klinkerprozess. Bei Ausfall oder Stillstand der Mahlanlage wird das Abgas nach dem letzten Zyklon nicht über die Mahlanlage geleitet, sondern über einen Verdampfungskühler abgekühlt und dann in einer separaten Filteranlage entstaubt. Das bedeutet einen Direktbetrieb ohne Verwertung des Wärmeinhalts in der Mahlanlage.

Im Drehrohrofen bilden sich bei den hohen Temperaturen der Flamme Schwefel- und Stickoxide in erheblicher Menge, die aus den Abgasen entfernt werden müssen, da sie als Umweltgifte wirken. Außerdem können die Abgase auch noch Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, halogene Verbindungen enthalten, die ebenfalls zu entfernen sind.

In der DE-A-196 35 385 ist ein Verfahren zur Entstickung von bei der Herstellung von Zement anfallenden Abgasen vorgesehen, bei dem die Abgase, die Staubgehalte von mehr als 5 g/m<sup>3</sup><sub>N. tr.</sub> aufweisen, in einem titanoxidhaltigen Katalysator mit einem hydraulischen Durchmesser von 6,8 mm bis 30 mm eingesetzt werden und diesen mit einer Abgasgeschwindigkeit von mehr als 3 m/s i. B. durchströmen. Hierbei handelt es sich um eine Entstickung staubhaltiger Abgase aus der Zementindustrie mittels titanhaltigem Katalysator. Ein solches Verfahren ist auch in der DE-A-296 15 192 beschrieben. Bei dem Vorschlag gemäß DE-A-196 35 385 wird bei hohem SO<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas der V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt im Katalysator wegen Ammoniumhydrogensulfatbildung begrenzt. In der Anmeldung EP-A1-0 534 087 A1 wird ein Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen beschrieben, bei dem dem Abgas vor Eintritt in den Katalysator Alkohol zugesetzt wird, um die Konvertierung von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> zu reduzieren. Der vorgenannte Stand der Technik beinhaltet nicht den simultanen katalytischen Abbau von in Abgasen enthaltenen Schwefel- und Stickoxiden, sondern nur die Entstickung von Abgasen mit niedrigem Schwefeloxidengehalt.

Aus der WO-97/09112 ist eine Anlage zur Reinigung der Rauchgase eines Ofens, insbesondere eines Zement-Drehrohrofens bekannt, wobei ein Reduktionskatalysator mit eingangsseitiger Reaktionsmitteleindüsung unmittelbar nach dem Ofen, also vor der

Entstaubung, angeordnet ist. Der Reduktionskatalysator ist kurz nach dem Ofen, d. h. vor dem Zyklonenwärmetauscher angeordnet, da der Zyklonwärmetauscher außer als Wärmetauscher auch als Entstaubungsapparat wirkt. Allerdings ist aus der Zeichnung zu entnehmen, dass der Reduktionsreaktor nicht unmittelbar nach dem Ofen, sondern nach dem Zyklonwärmetauscher angeordnet ist, d. h. nach der teilweisen Entstaubung in den Zyklonen. Darüber hinaus erfolgt die Ammoniak- oder Harnstoffdosierung direkt vor dem Reduktionsreaktor. Hierbei ist eine gleichmäßige Verteilung des Ammoniaks nicht gewährleistet. Durch die Strähnenbildung des Ammoniaks im Reduktionskatalysator ist ein hoher Ammoniakschlupf zu erwarten. Außerdem ist diese Einrichtung nicht zu einer simultanen Abscheidung von Schwefel- und Stickoxiden geeignet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur gleichzeitigen Entschwefelung und Entstickung ohne Bildung von Ammoniumsulfat bzw. Ammoniumhydrogensulfat zu entwickeln, bei dem der Abbau von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  zu  $\text{CaSO}_4$  in der einen und der selbe Reaktor erfolgt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die Behandlung der Schwefel und Stickoxide enthaltenden Abgase in Gegenwart und/oder unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus der Gruppe freier Oxide, Carbonate, Hydroxide von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium, in einem Reaktor mit festen Katalysatoren durchgeführt wird und bei der Behandlung die Betriebsbedingungen der Gasströmung im freien Reaktionsraum entsprechend der Kennzahlen von Froude im Bereich

$$1 \leq 3/4 \cdot \frac{u^2}{g \cdot d_k} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_k - \rho_g} \leq 100 \quad \text{mit} \quad \frac{u^2}{g \cdot d_k} = Fr^2$$

liegen.

Es bedeuten:

$u$  die relative Gasgeschwindigkeit in m/s

$Fr$  die Froudezahl

$\rho_g$  die Dichte des Gases in kg/m<sup>3</sup>

$\rho_k$  die Dichte des Feststoffteilchens in kg/m<sup>3</sup>

$d_k$  den Durchmesser des kugelförmigen Staubteilchens in m

$g$  die Gravitationskonstante in m/s<sup>2</sup>

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren trotz der ungefähr stöchiometrischen Fahrweise der NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse ein Entstickungsgrad von 95 % bis 98 % und ein Entschwefelungsgrad von 80 % bis 90 % erreicht werden kann, wobei die Bildung von Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat und Schwefelsäure vermieden wird. Dieser Vorteil beruht auf der Tatsache, dass bei der katalytischen Behandlung nicht nur NO<sub>x</sub> in Stickstoff und Wasserdampf umgewandelt wird, sondern auch SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub> konvertiert und bei Anwesenheit von freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium eingebunden wird. Hierbei wird die Bildung von Ammoniumsulfaten, Ammoniumbisulfaten bzw. Schwefelsäure unterdrückt. Diese eingebundenen Sulfate von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium können sehr einfach in einer nachgeschalteten Filteranlage, z. B. einem Schlauch- oder Elektrofilter abgetrennt und verwertet werden.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist der Einsatz von Waben- und/oder Plattenkatalysatoren, die neben Titandioxid und Wolfram mehr als 0,5 Gew.-%, Vanadiumpentoxid enthalten. Hierbei werden die katalytischen Umsätze der NO<sub>x</sub> somit SO<sub>x</sub> erhöht. Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist, dass vorzugsweise die Katalysatoren 2 % bis 8 % Vanadiumpentoxid enthalten. Bei dieser Fahrweise werden Entstickungs- und Entschwefelungsgrade von über 95 % erreicht.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung ist die Behandlung in Gegenwart und/oder unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus der Gruppe freier Oxyde, Carbonate, Hydroxide von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium, mit einer mittleren Korngröße d<sub>50</sub> zwischen 5 µm und 100 µm. Hierbei erfolgt die Entfernung der Schwefeloxide sehr schnell mit wenig Verbrauch an Zusätzen.

Weiterhin werden vorzugsweise durch die Behandlung in Gegenwart und/oder unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus der Gruppe von freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium, die Kosten minimiert, da Kalziumverbindungen im Vergleich zu Alkaliverbindungen wirtschaftlicher sind. In der Zementindustrie sind verfahrensbedingt die Kalziumverbindungen vor der Entstaubung in größere Menge vor der Entstaubung vorhanden. Also eine Anordnung der Reaktor vor der Entstaubung d. h. zwischen Wärmetauscherturm und Mahlanlage vorteilhaft.

Als Reduktionsmittel werden NH<sub>3</sub>-abgebende Verbindungen, wie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub>, (COONH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, HCOONH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>O-CO-NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>CN, Ca(CN)<sub>2</sub>, NaOCN, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub> und NH<sub>3</sub>-haltige Abwässer aus photochemischen Anlagen, einzeln oder zu mehreren, vor dem Eintritt in den katalytischen Reaktor in gasförmigem, flüssigem

oder festem Zustand an mehreren Stellen in den Rauchgasstrom im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 1 000 °C eingebracht.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, dass als Reduktionsmittel NH<sub>3</sub>-abgebende Verbindungen in Form verdünnter wässriger Lösungen, vorzugsweise im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 550 °C, in den Rauchgasstrom eingebracht werden. Hierbei wird der Wasserdampfpartialdruck im Reaktionsraum erhöht und so die Verbesserung der Schwefeleinbindung erreicht.

Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist die Anwesenheit oder Zugabe von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus der Gruppe von freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium, in den Rauchgasstrom vor dem Zusatz von NH<sub>3</sub>-abgebenden Verbindungen. Hierbei wird die Bildung von Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumsulfat und Schwefelsäure vollkommen unterdrückt.

Der Reaktor kann von oben oder von unten angeströmt werden. Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist, dass der mit den Katalysatoren bestückte Reaktor wechselweise von oben und von unten anströmbar ist. Durch diese wechselweise Anströmung kann der Reaktor von staubhaltigen Abgasen leicht sauber gehalten und die Blockierung der Kanäle durch Staub vermieden werden. Weiterhin kann die Lebensdauer der Katalysatoren durch den Wechsel der Reaktoranströmung erhöht werden.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist, dass der mit Katalysator bestückte Reaktor neben dem Abbau von Schwefel- und Stickoxid gleichzeitig für den Abbau von halogenen Verbindungen, halogenisierten organischen Verbindungen, Kohlenwasserstoffen und CO einsetzbar ist.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist, dass der mit Katalysator bestückte Reaktor für den Abbau von Schwefel- und Stickoxiden in staubhaltigen Abgasen in der chemischen und metallurgischen sowie in der Zement- und Kalkindustrie, in Kraftwerken und in Müllverbrennungsanlagen im Verfahrensfluss im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 500 °C ohne zusätzliche Vorwärmung des Abgases eingesetzt werden kann.

Eine weitere Ausgestaltung ist erfindungsgemäß die Vorrichtung zur Behandlung von staub- und sauerstoffhaltigem Abgas. In den Zeichnungen sind Beispiele der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens dargestellt, die nachstehend näher erläutert werden. Es zeigen schematisch:

- ☞ Fig. 1 eine Anordnung der Vorrichtung in der Zementindustrie
- ☞ Fig. 2 eine Vorrichtung für die Zementindustrie
- ☞ Fig. 3 eine Anordnung der Vorrichtung für Kraftwerke
- ☞ Fig. 4 Eine Vorrichtung für Kraftwerke

Fig. 1 zeigt die Anordnung der erfindungsgemäßen Vorrichtung in einem Zementwerk mit Drehrohrofen für die Klinkererzeugung. Der SCR-Reaktor mit Katalysatormodulen und Staubblasern ist in Strömungsrichtung nach dem Schwebegas-Zyklonwärmetauscher, bestehend aus den miteinander verbundenen Zyklonen Z21 bis Z24, angeordnet. Für die Dosierung von NH<sub>3</sub>-abgebenden Verbindungen sind mehrere Stellen A, B, C, D und E im Temperaturbereich von 300 °C bis 1 000 °C vorgesehen. Für die Dosierung von Ammoniak, Ammoniaklösung bzw. Harnstofflösung werden die Dosierstellen A, B und C bevorzugt. Bei der Dosierung von NH<sub>3</sub>-haltigem Abwasser aus phototechnischen Anlagen und anderen Verbindungen von NH<sub>3</sub> eignen sich bevorzugt die Dosierstellen D und E. Das kalziumhaltige Rohmehl wird zwischen den Zyklonen Z1 und Z2 aufgegeben. Nach der Behandlung im SCR-Reaktor wird das Abgas entweder bei Verbundbetrieb über die Rohmaterialmühle und die Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet oder bei Direktbetrieb über den Verdampfungskühler und die Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet.

Fig. 2 zeigt eine Vorrichtung mit Gasführung von unten nach oben, von oben nach unten und wechselweise von unten und von oben.

Für eine wechselweise Gasführung von unten und von oben im Betrieb sind einige zusätzliche Leitungen und Klappen vorgesehen, die in Fig. 2 zu sehen sind. Bei der wechselweisen Schaltung der Abgase von unten nach oben werden Kalziumverbindungen und NH<sub>3</sub> enthaltendes Abgas von unten über Leitung A im Reaktor eingeleitet und über Leitung 5 abgezogen. Hierbei bleiben die Klappen Nr. M1, M4, M6 und M8 geschlossen und Klappen M2, M3, M5 und M7 geöffnet. Danach wird das Abgas über das WT-Gebläse bei Verbundbetrieb über Leitung C zur Rohmaterialmühle und Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet oder bei Direktbetrieb über Leitung D zum Verdampfungskühler und Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet. Die Klappen M9 und M10 wirken gegenseitig für die Absperrung des Verbund- oder Direktbetriebes. Bei wechselweiser Schaltung der Gasführung von oben werden Kalziumverbindungen und NH<sub>3</sub> enthaltendes Abgas nach dem Zyklonwärmetauscher über die Leitungen E und B von oben in den SCR-Reaktor eingeleitet und von unten über die Leitungen A und F zum WT-Gebläse abgeleitet. Hierbei bleiben die

Klappen M1, M8, M5, M3, M4 und M6 offen und Klappen M2 und M7 geschlossen. Danach wird Abgas über das WT-Gebläse bei Verbundbetrieb über Leitung C zur Rohmaterialmühle und Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet oder bei Direktbetrieb über Leitung D zum Verdampfungskühler und zur Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet.

Bei einem Störfall oder Abstellen des SCR-Reaktors wird die Zugabe von NH<sub>3</sub>-abgebenden Verbindungen abgestellt und über einen Bypass, d. h. über Leitung F über das WT-Gebläse entweder zur Rohmaterialmühle oder zum Verdampfungskühler abgeleitet. Dabei bleiben die Klappen M2, M4, M6 geöffnet und die Klappen M3, M1, M8, M7 und M5 geschlossen. Die Kaltluftklappe M9 ist zur Regelung der Abgastemperatur vor dem SCR-Reaktor vorgesehen.

Bei einer Auslegung mit Gasführung nur von unten sind die Leitung E und die Klappen M1, M8 und M7 überflüssig und somit die Vorrichtung nur mit einem SCR-Reaktor, Bypass-Leitung F und die Klappen M3, M4, M5, M6 vorgesehen. Im Zusammenhang mit Platz- und Kostenersparnissen können zwei einzelne Klappen mit einer Umschaltklappe ausgestattet sein. Außerdem kann das WT-Gebläse je nach Platzbedarf und Auslegung kurz nach dem Zyklonwärmetauscher installiert sein.

Der SCR-Reaktor ist beispielsweise mit fünf Katalysatorlagen mit Modulen für SO<sub>x</sub>- und NO<sub>x</sub>-Abbau und einer Katalysatorlage mit Modulen für Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidabbau vorgesehen. Je nach Anteil an SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid kann die Anzahl der Katalysatorlagen geändert werden. Die Katalysatorelemente bzw. Katalysator-Module werden gasseitig gegen Erosion von staubhaltigen Abgasen mit Verschleißschutz bzw. Verschleißgittern aus Hartmetall oder Keramik versehen. Bei wechselweiser Gasführung von oben und unten wird beidseitig ein Verschleißschutz von ca. 5 - 20 mm angebracht.

Weiterhin sind für die Reinigung der Katalysatorenoberfläche gasseitig Staubbläser für jede Katalysatorlage vorgesehen. Bei wechselweiser Gasführung im Betrieb von oben und unten sind die Staubbläser beidseitig vorgesehen. Die Luft für die Staubbläser wird vor dem Eintritt in den Reaktor auf ca. 250 °C erhitzt.

Fig. 3 zeigt die Anordnung der erfindungsgemäßen Vorrichtung für Kraftwerke zwischen Kessel und Luftvorwärmer. Additive, z. B. Ca(OH)<sub>2</sub>, werden nach Kessel und vor der NHOH-Dosierung zugegeben.

Fig. 4 zeigt die Gasführung von unten oder von oben bzw. in wechselweisem Betrieb von unten und oben analog zu der Beschreibung in Fig. 2 für Zementwerke. Im Vergleich zu

Zementwerken wird das Abgas in Kraftwerken nach dem SCR-Reaktor über Luftvorwärmer und Entstaubungseinrichtung zum Kamin geleitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend durch Ausführungsbeispiele erläutert.

In einem Zementwerk mit Abgasvolumen von 100 000 m<sup>3</sup><sub>N. tr.</sub>/h ist eine Anlage entsprechend Fig. 2 installiert. Es werden Versuche mit Teilgasströmen von 3 000 - 10 000 m<sup>3</sup><sub>N. tr.</sub> durchgeführt. Vor der Einleitung in den Reaktor hat das Rohgas folgende Zusammensetzung:

|   |   |
|---|---|
| NO <sub>x</sub> - Gehalt (berechnet als NO <sub>2</sub> ) | = 1 500 mg/m <sup>3</sup> <sub>N. tr.</sub> |
| SO <sub>2</sub> -Gehalt                                   | = 500 mg/m <sup>3</sup> <sub>N. tr.</sub>   |
| Staubgehalt   | = 8 000 mg/m <sup>3</sup> <sub>N. tr.</sub> |
| O <sub>2</sub> -Gehalt                                    | = 3,2 vol. %                                |
| Temperatur im Reaktor                                     | = 320 °C                                    |

Die Dichte des Gases wird anhand der Gaszusammensetzung berechnet. Der Staubgehalt vor eintritt in den Reaktor (überwiegend CaO und Ca(OH)<sub>2</sub>) beträgt 8 000 mg/m<sup>3</sup><sub>N. tr.</sub>. Die ermittelte Korndichte des Staubes liegt bei 3,1 kg/m<sup>3</sup>. Anhand dieser Daten und Betriebsbedingungen wird entsprechend den Kennzahlen von Froude eine Gasgeschwindigkeit von 6,5 m/s ermittelt.

Bei den Versuchen werden Wabenkatalysatoren mit unterschiedlichen Anteilen an Aktivkomponenten und folgenden Spezifikationen eingesetzt:

|                         |         |
|-------------------------|---------|
| freie Öffnungsfläche    | = 85 %  |
| Pitch                   | = 11 mm |
| lichte Weite der Kanäle | = 10 mm |
| Wandstärke              | = 1 mm. |

Der Gehalt an Aktivkomponente (z. B.  $V_2O_5$ ) in den Katalysatoren beträgt 0,1 %, 0,3 %, 1 %, 3 % und 5 %. Als Reduktionsmittel wird gasförmiges  $NH_3$  vor dem Eintritt in den Reaktor mit einer Stöchiometrie, d. h. einem Molverhältnis  $NH_3/NO_x$  von 0,85 zugegeben.

Für die Versuche wird als Verschleißschutz ein Stahlgitter aus Edelstahl auf dem Modul des Katalysators vor dem Eintritt des staubhaltigen Abgases angebracht.

Die Gaskomponenten  $NO_x$ ,  $SO_x$ ,  $NH_3$ , CO,  $CO_2$  und  $H_2O$  werden kontinuierlich vor und nach dem Reaktor mittels eines Multikomponenten-Analysators MCS-100 gemessen.

Der Abbau der wichtigsten Komponenten in Abhängigkeit vom Gehalt an Aktivkomponente  $V_2O_5$  ist in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

| Aktivkomponente des Katalysators | $NO_x$ -Abbau | $SO_x$ -Abbau | Abbau Kohlenwasserstoffe |
|----------------------------------|---------------|---------------|--------------------------|
| 0,1 % $V_2O_5$ -Gehalt           | 34            | 3             | 10                       |
| 0,3 % $V_2O_5$ -Gehalt           | 42            | 5             | 15                       |
| 1,0 % $V_2O_5$ -Gehalt           | 56            | 22            | 30                       |
| 3,0 % $V_2O_5$ -Gehalt           | 75            | 70            | 55                       |
| 5,0 % $V_2O_5$ -Gehalt           | 95            | 90            | 70                       |

Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren  $NO_x$  und  $SO_x$  bei Einstellung geeigneter Betriebsbedingungen - Gasströmung und Auswahl der Aktivkomponenten - abgebaut werden.

Bei den Versuchen mit 5 %  $V_2O_5$  liegt der  $NH_3$ -Gehalt im Abgas bei <1 mg/m<sup>3</sup> N. tr. Die Analysen des Staubes nach Katalysator zeigen keinerlei Bildung von Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder  $CaSO_3$ . Der  $SO_x$ -Gehalt wird als  $CaSO_4$  gebunden. Darüber

hinaus werden bei diesen Versuchen keine Staubablagerungen im Reaktor oder in den Katalysatorkanälen festgestellt.

In einer weiteren Versuchsreihe werden die Betriebsbedingungen der Gasströmung im freien Reaktionsraum bei gleicher Gaszusammensetzung, gleichem Staubgehalt und gleichen Katalysatoren außerhalb der erfindungsgemäßen Kennzahlen von Froude geändert. Dabei wird festgestellt, dass der NO<sub>x</sub>-Abbau bei Gasgeschwindigkeiten von unter 4 m/s stark zurückging und die Druckdifferenz am Reaktor ansteigt. Die Folge ist eine totale Verstopfung der Katalysatorkanäle mit Staub.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von staub- und sauerstoffhaltigen Abgasen, die Schwefel- und Stickoxide enthalten, in einem Temperaturbereich von 200 °C bis 500 °C mittels Reduktionsmitteln in einem Reaktor, der mit festem Katalysator mit Strömungskanälen, bei dem die freie Öffnungsfläche des Katalysators mehr als 50 % beträgt und bei dem die Kanäle des Katalysators einen hydraulischen Durchmesser über 2 mm aufweisen, bestückt ist, dadurch gekennzeichnet, dass
  - a) die Behandlung im Reaktor in Gegenwart und/oder unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium durchgeführt wird,
  - b) bei der Behandlung die Betriebsbedingungen der Gasströmung im freien Reaktionsraum entsprechend der Kennzahlen von Froude im Bereich

$$1 \leq 3/4 \cdot \frac{u^2}{g \cdot d_k} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_k - \rho_g} \leq 100$$

mit

$$\frac{u^2}{g \cdot d_k} = Fr^2$$

eingestellt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktor Waben- und/oder Plattenkatalysatoren eingesetzt werden, die neben Titandioxid und Wolfram mehr als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 8 %, Vanadiumpentoxid enthalten.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung in Gegenwart und/oder unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium, mit einer mittleren Korngröße  $d_{50}$  zwischen 5 µm und 100 µm durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Abgases vorzugsweise in Gegenwart und/oder unter Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel NH<sub>3</sub>-abgebende Verbindungen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub>, (COONH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, HCOONH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>O-CO-NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>CN, Ca(CN)<sub>2</sub>, NaOCN, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub> oder NH<sub>3</sub>-haltige Abwässer aus photochemischen Anlagen, einzeln oder zu mehreren, eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die NH<sub>3</sub>-abgebenden Verbindungen vor dem Eintritt der Abgase in den Reaktor in gasförmigem, flüssigem oder festem Zustand in den Rauchgasstrom im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 1 000 °C eingebracht werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass die NH<sub>3</sub>-abgebenden Verbindungen in Form verdünnter wässriger Lösungen im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 550 °C in den Rauchgasstrom eingebracht werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Anwesenheit oder der Zusatz von einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus freien Oxiden, Carbonaten, Hydroxiden von Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium in den Rauchgasstrom vorzugsweise vor dem Einsatz von NH<sub>3</sub>-abgebenden Verbindungen erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem Katalysator bestückte Reaktor von oben oder von unten angeströmt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem Katalysator bestückte Reaktor wechselweise von oben und von unten angeströmt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem Katalysator bestückte Reaktor neben den Abbau von Schwefel- und Stickoxiden gleichzeitig für den Abbau der halogenen Verbindungen, halogenisierten organischen Verbindungen, Kohlenwasserstoffe und CO eingesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem Katalysator bestückte Reaktor für den Abbau von Schwefel- und Stickoxiden in staubhaltigen Abgasen in der chemischen und metallurgischen sowie in der Zement- und Kalkindustrie, in Kraftwerken und in Müllverbrennungsanlagen im Verfahrensfluss im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 500 °C ohne zusätzliche Vorwärmung des Abgases eingesetzt wird.

13. Vorrichtung entsprechend der Fig. 1 und Fig. 2 zur Behandlung von staub- und sauerstoffhaltigen Abgasen eines Zementwerks, die Schwefel- und Stickoxide enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass der mit Katalysator bestückte Reaktor nach dem Zyklonwärmetauscher im Abgasstrom (und vor der Rohmaterialmühle und vor Bypass zum Verdampfungskühler) angeordnet ist.
14. Vorrichtung nach Anspruch 13 entsprechend der Fig. 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von NH<sub>3</sub>-abgebenden Verbindungen vorzugsweise im Bereich der Rohmehlaufgabe und/oder kurz nach der Rohmehlaufgabe, vorzugsweise vor dem letzten Zyklon in den Wärmetauscher erfolgt.
15. Vorrichtung entsprechend der Fig. 3 zur Behandlung von staub- und sauerstoffhaltigen Abgasen eines Kraftwerks, die Schwefel- und Stickoxide sowie Halogenverbindungen, halogenierte organische Verbindungen, Kohlenwasserstoffe und CO enthalten, nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der mit Katalysator bestückte Reaktor nach dem Kessel im Abgasstrom und vor dem Luftvorwärmer angeordnet ist.

Fig.1

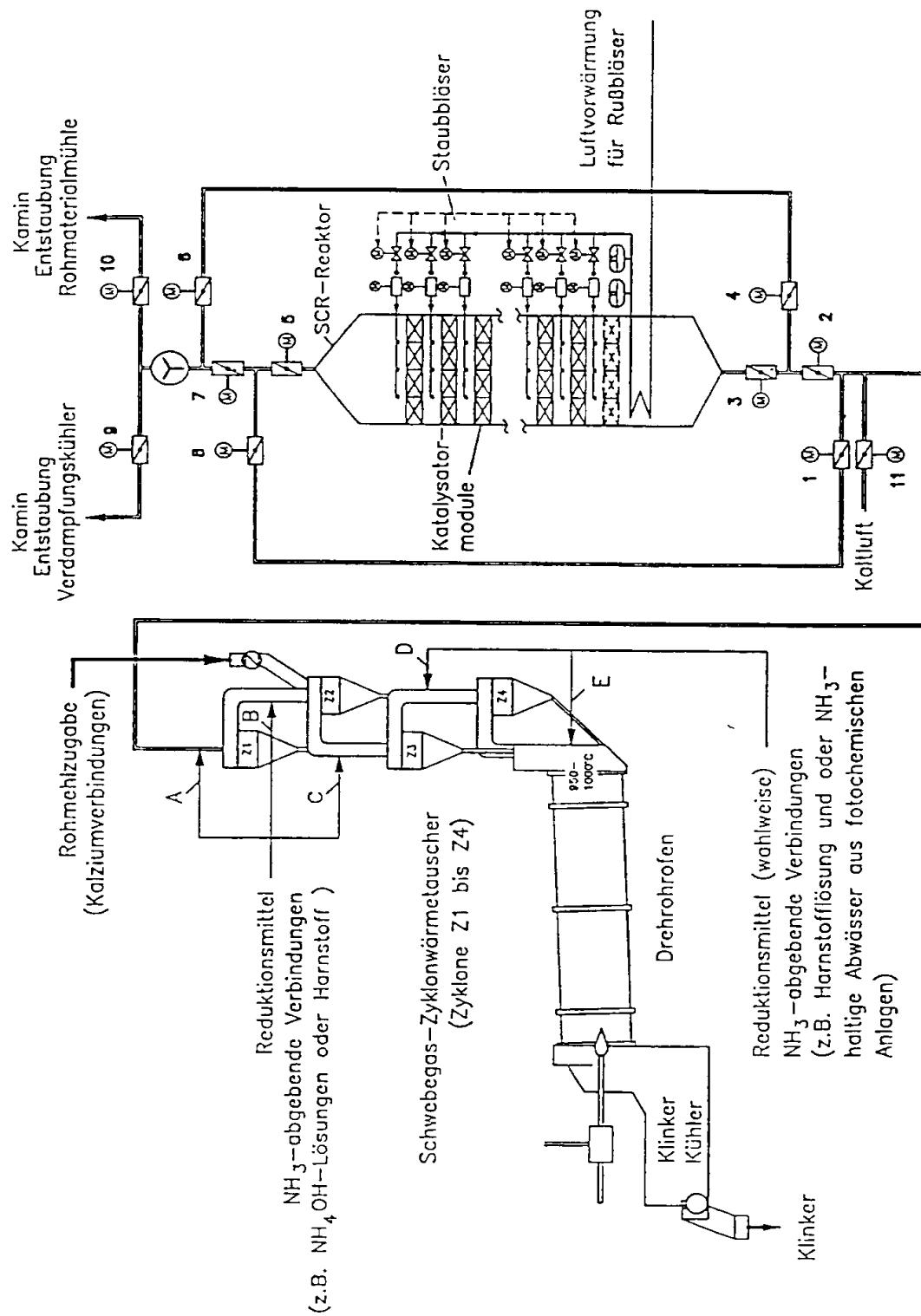
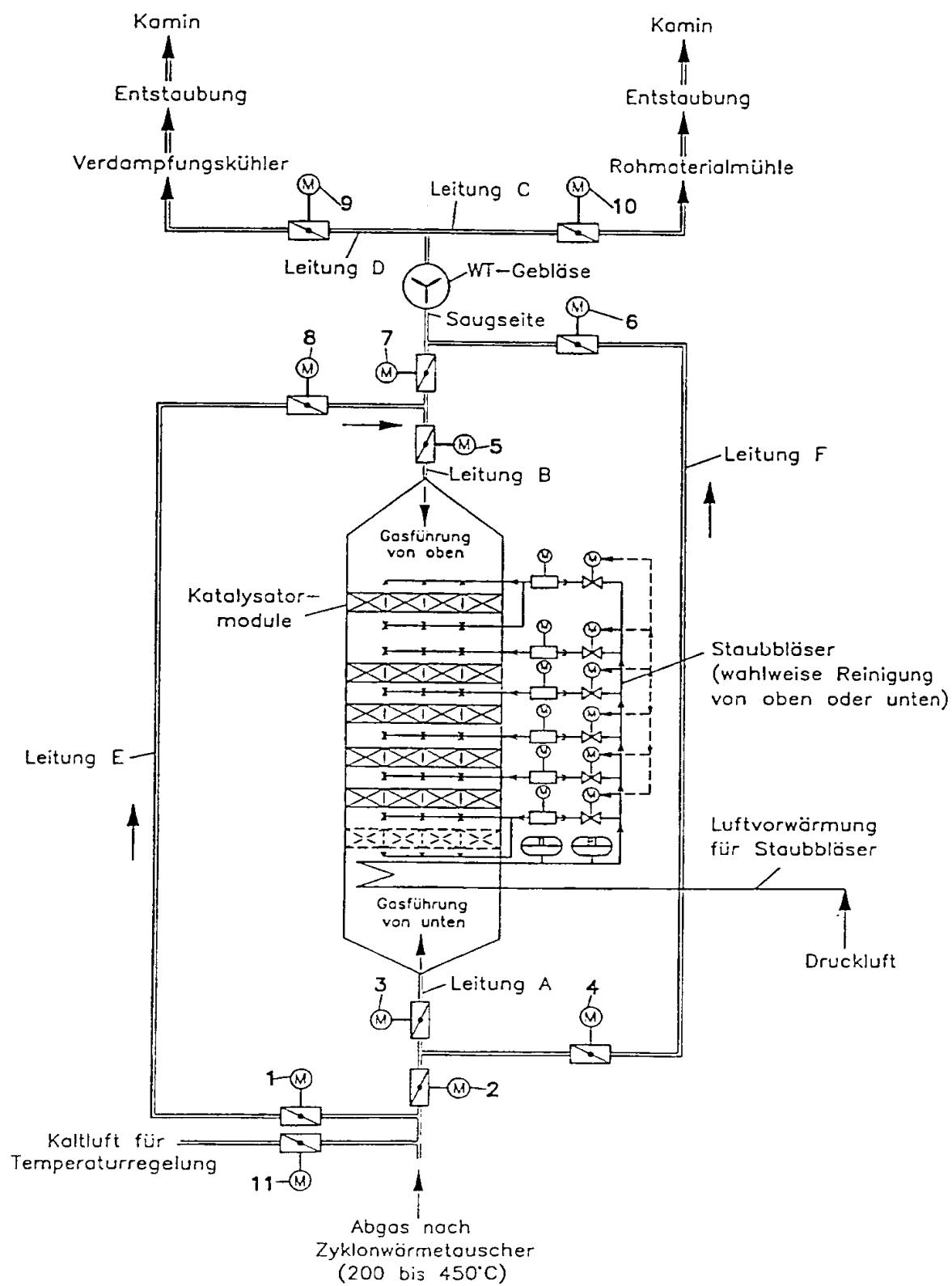




Fig. 2



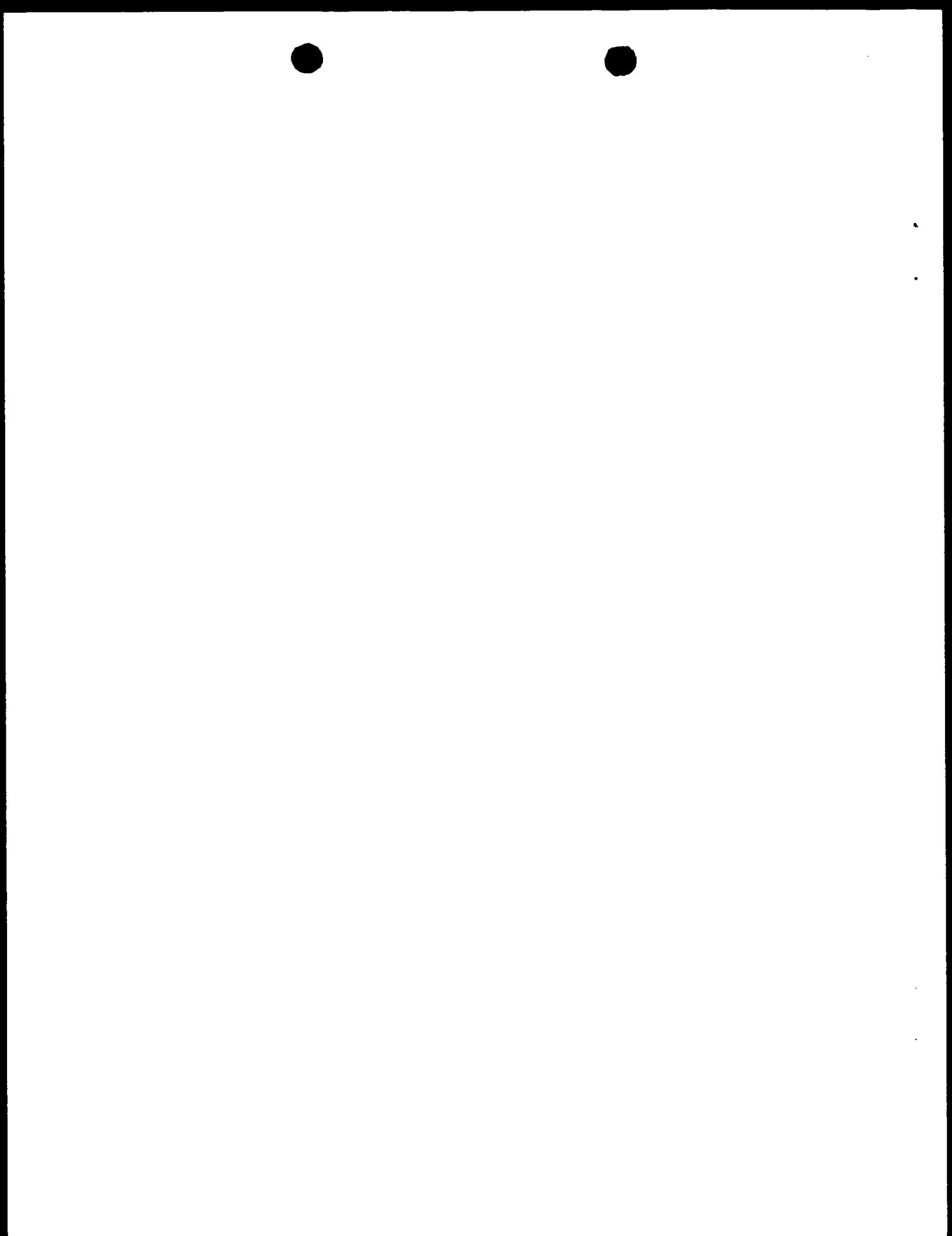
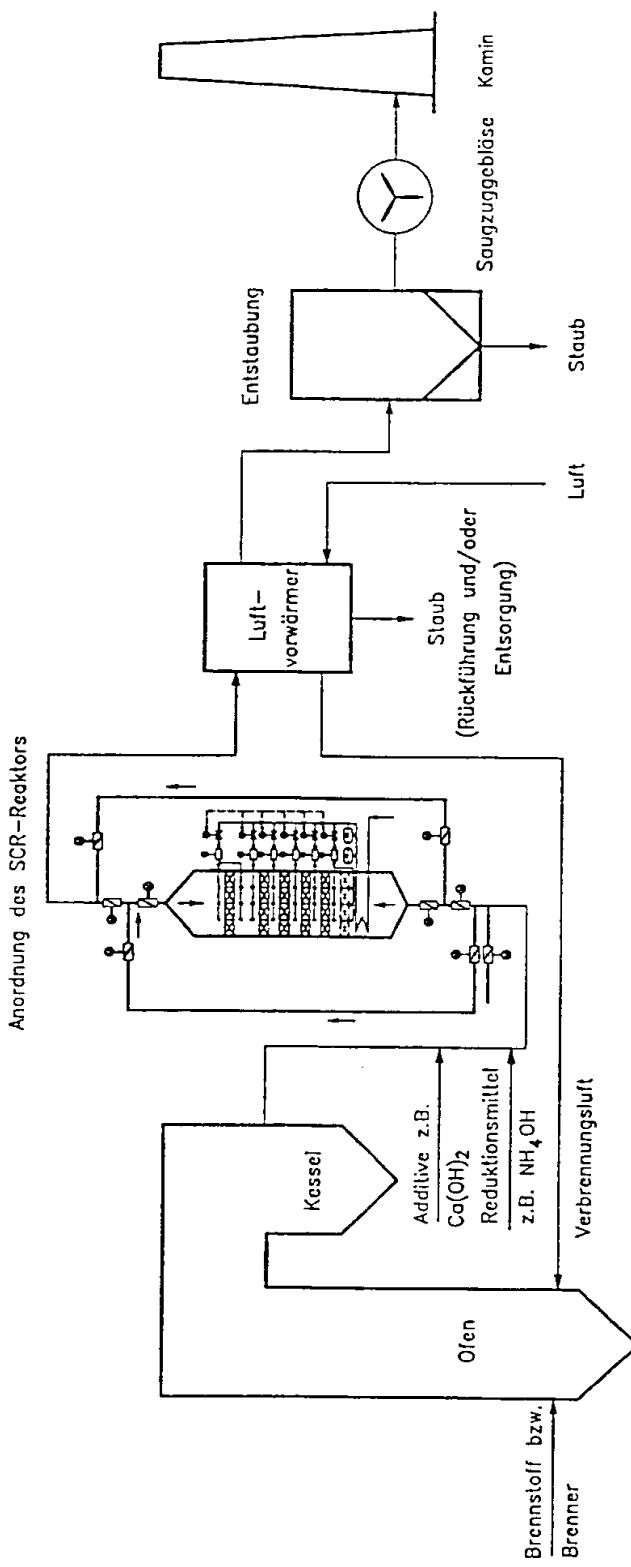


Fig. 3



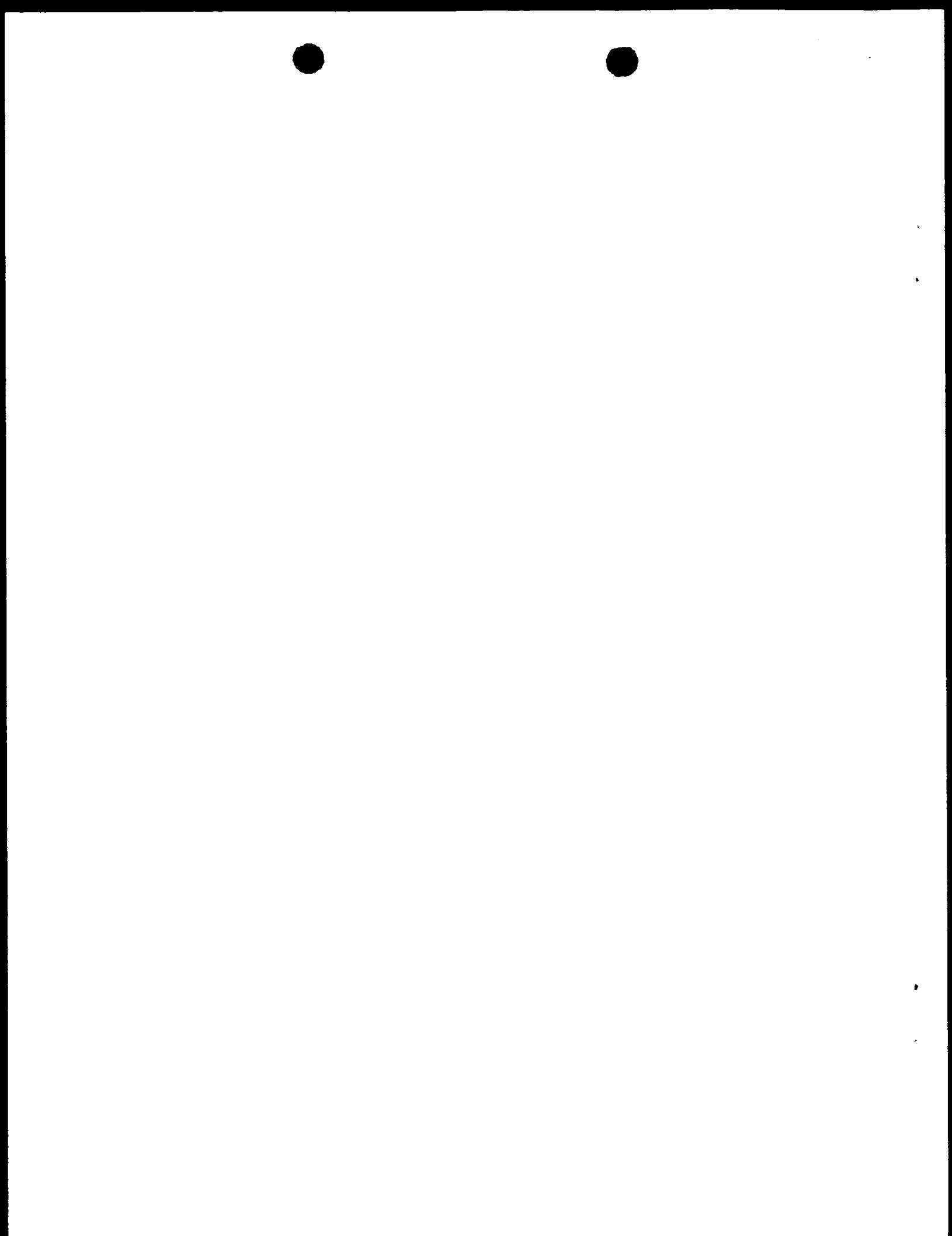
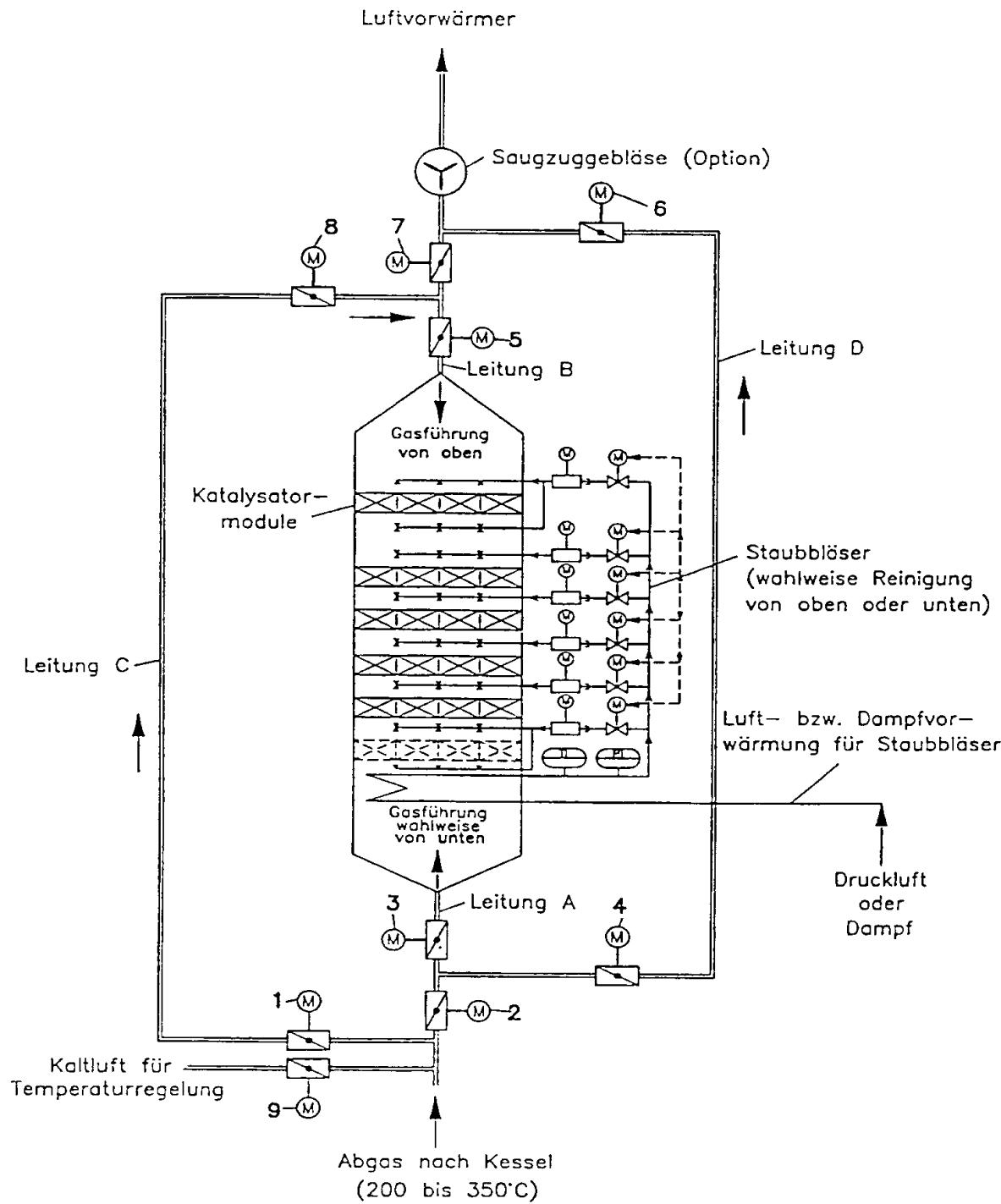
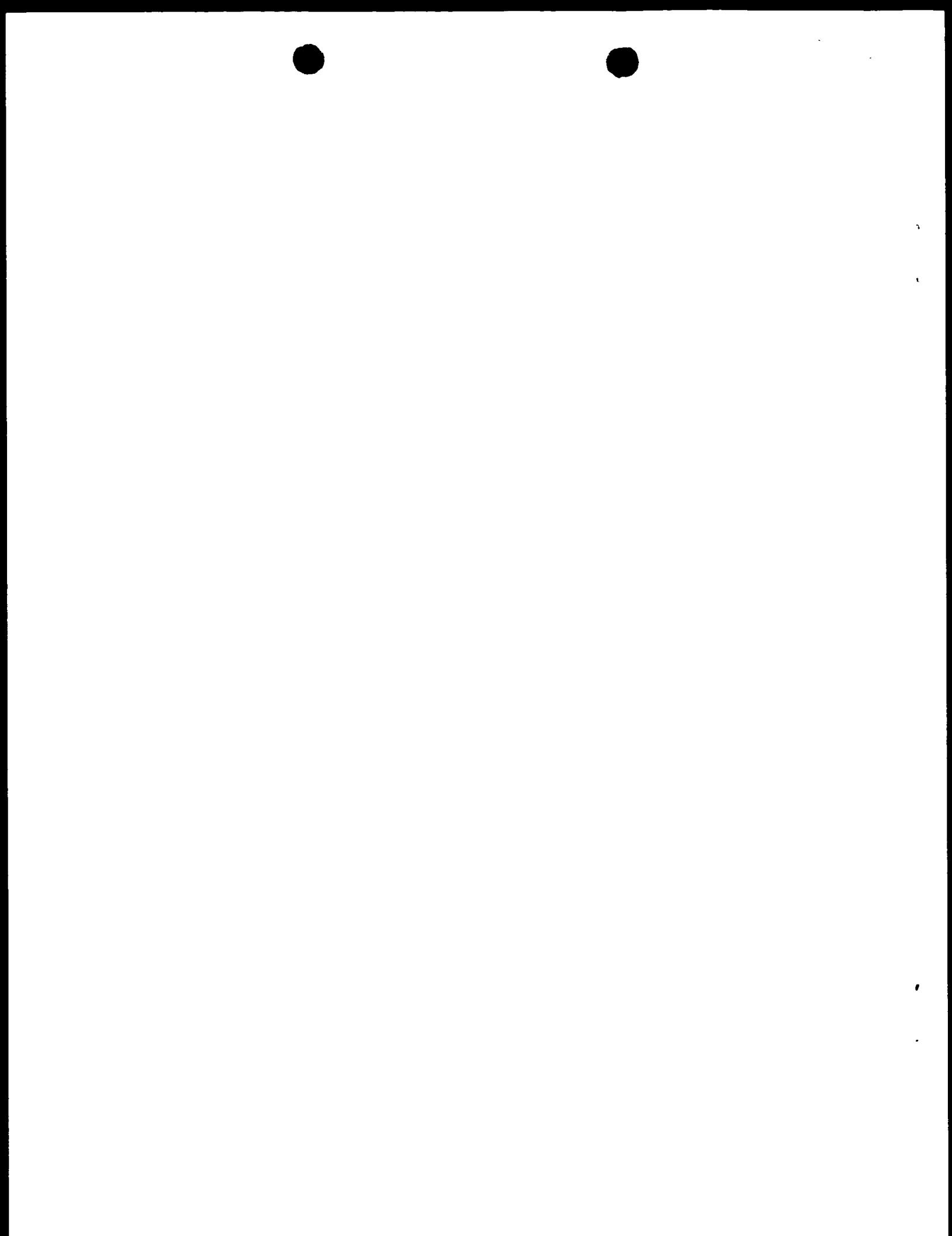


Fig. 4





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/02612

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 B01D53/86 B01D53/50

According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X        | EP 0 885 649 A (VON ROLL UMWELTTECHNIK AG)<br>23 December 1998 (1998-12-23)<br>column 5, line 15 - line 44<br>column 7, line 46 - line 51; figure 1                 | 1,3-8,<br>11,12,15    |
| Y        | ---   | 2,9,10,<br>13,14      |
| X        | EP 0 791 389 A (ERC EMISSIONS REDUZIERUNGS<br>CON) 27 August 1997 (1997-08-27)<br>column 6, line 22 - line 48<br>column 9, line 48 -column 10, line 21;<br>figure 1 | 1,4-6,8,<br>12        |
| Y        | EP 0 826 408 A (KATALYSATORENWERKE HUELS<br>GMBH) 4 March 1998 (1998-03-04)<br>cited in the application<br>column 6, line 13 - line 15; claims                      | 2                     |
|          | ---   | -/-                   |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 2001

Date of mailing of the international search report

08/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eijkenboom, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

atational Application No

PCT/EP 01/02612

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| Y        | EP 0 161 470 A (LINDE AG)<br>21 November 1985 (1985-11-21)<br>figures 1,2<br>---   | 9,10                  |
| Y        | EP 0 682 974 A (METALLGESELLSCHAFT AG)<br>22 November 1995 (1995-11-22)<br>column 3, line 48 -column 4, line 22;<br>figure 2<br>---                | 13,14                 |
| A        | WO 97 09112 A (ELEX AG ;LEIBACHER ULRICH<br>(CH); ECKERT WALTER (CH))<br>13 March 1997 (1997-03-13)<br>cited in the application<br>figure 1<br>--- | 1-15                  |
| A        | EP 0 211 458 A (METALLGESELLSCHAFT AG)<br>25 February 1987 (1987-02-25)<br>column 4, line 40 -column 5, line 38;<br>figure 1<br>----               | 1-15                  |

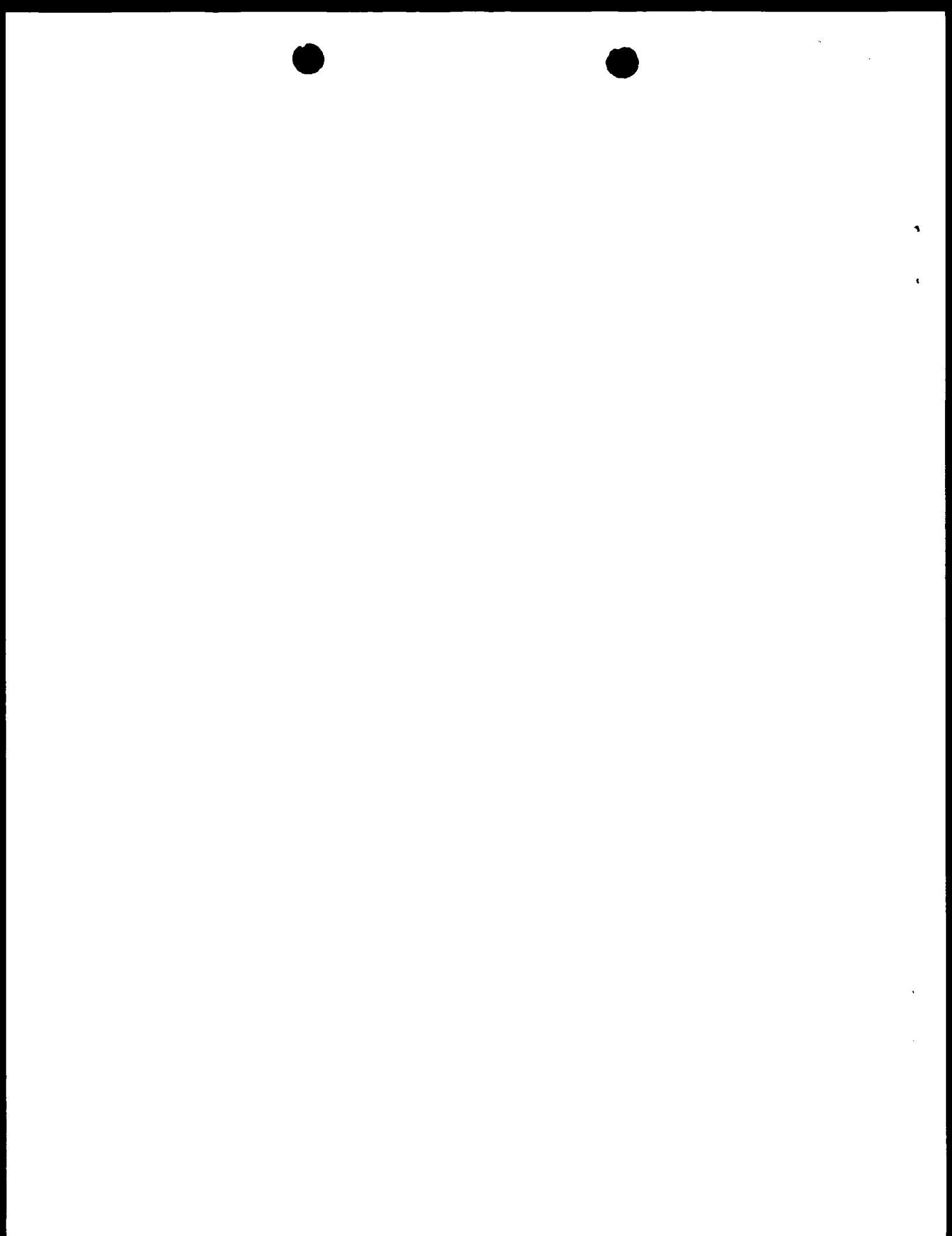
**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02612

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)  |  | Publication date   |
|--|------------------|--|--|--|
| EP 0885649 A                           | 23-12-1998       | CA 2241119 A<br>CZ 9801942 A<br>HU 9801342 A<br>JP 11070318 A<br>NO 982748 A<br>PL 326880 A<br>TW 386894 B<br>US 6117405 A                 |  | 20-12-1998<br>13-01-1999<br>28-06-1999<br>16-03-1999<br>21-12-1998<br>21-12-1998<br>11-04-2000<br>12-09-2000               |
| EP 0791389 A                           | 27-08-1997       | DE 19606135 A  |  | 21-08-1997   |
| EP 0826408 A                           | 04-03-1998       | DE 19635385 A  |  | 05-03-1998   |
| EP 0161470 A                           | 21-11-1985       | DE 3412870 A<br>DE 3505354 A<br>AT 35779 T<br>CS 8502576 A<br>DD 231742 A<br>DE 3563820 D<br>JP 60248220 A<br>US 4836988 A<br>US 4725416 A |  | 17-10-1985<br>17-10-1985<br>15-08-1988<br>14-08-1989<br>08-01-1986<br>25-08-1988<br>07-12-1985<br>06-06-1989<br>16-02-1988 |
| EP 0682974 A                           | 22-11-1995       | DE 4417453 C<br>JP 7308547 A   |  | 04-01-1996<br>28-11-1995   |
| WO 9709112 A                           | 13-03-1997       | AT 1177 U<br>AT 199660 T<br>AU 6352396 A<br>DE 29623503 U<br>DE 59606600 D<br>EP 0863790 A<br>ES 2156282 T<br>US 6156277 A                 |  | 27-12-1996<br>15-03-2001<br>27-03-1997<br>17-09-1998<br>19-04-2001<br>16-09-1998<br>16-06-2001<br>05-12-2000               |
| EP 0211458 A                           | 25-02-1987       | DE 3526008 A<br>AT 40954 T<br>CA 1254367 A<br>DE 3662174 D<br>ES 2001027 A<br>US 4810478 A   |  | 22-01-1987<br>15-03-1989<br>23-05-1989<br>06-04-1989<br>16-04-1988<br>07-03-1989   |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02612

## A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes

IPK 7 B01D53/86 B01D53/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie <sup>a</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|---|--------------------|
| X                      | EP 0 885 649 A (VON ROLL UMWELTTECHNIK AG)<br>23. Dezember 1998 (1998-12-23)<br>Spalte 5, Zeile 15 – Zeile 44<br>Spalte 7, Zeile 46 – Zeile 51; Abbildung 1               | 1,3-8,<br>11,12,15 |
| Y                      | ---   | 2,9,10,<br>13,14   |
| X                      | EP 0 791 389 A (ERC EMISSIONS REDUZIERUNGS CON) 27. August 1997 (1997-08-27)<br>Spalte 6, Zeile 22 – Zeile 48<br>Spalte 9, Zeile 48 – Spalte 10, Zeile 21;<br>Abbildung 1 | 1,4-6,8,<br>12     |
| Y                      | EP 0 826 408 A (KATALYSATORENWERKE HUELS GMBH) 4. März 1998 (1998-03-04)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 6, Zeile 13 – Zeile 15; Ansprüche<br>---                   | 2<br>-/--          |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

|   |   |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 31. Juli 2001                                       | 08/08/2001  |

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P B 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter  
Eijkenboom, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02612

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| Y         | EP 0 161 470 A (LINDE AG)<br>21. November 1985 (1985-11-21)<br>Abbildungen 1,2<br>----  | 9,10               |
| Y         | EP 0 682 974 A (METALLGESELLSCHAFT AG)<br>22. November 1995 (1995-11-22)<br>Spalte 3, Zeile 48 -Spalte 4, Zeile 22;<br>Abbildung 2<br>----          | 13,14              |
| A         | WO 97 09112 A (ELEX AG ;LEIBACHER ULRICH (CH); ECKERT WALTER (CH))<br>13. März 1997 (1997-03-13)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Abbildung 1<br>---- | 1-15               |
| A         | EP 0 211 458 A (METALLGESELLSCHAFT AG)<br>25. Februar 1987 (1987-02-25)<br>Spalte 4, Zeile 40 -Spalte 5, Zeile 38;<br>Abbildung 1<br>----           | 1-15               |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02612

| im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie   | Datum der Veröffentlichung   |
|---|----------------------------|--|--|
| EP 0885649 A                                    | 23-12-1998                 | CA 2241119 A<br>CZ 9801942 A<br>HU 9801342 A<br>JP 11070318 A<br>NO 982748 A<br>PL 326880 A<br>TW 386894 B<br>US 6117405 A                 | 20-12-1998<br>13-01-1999<br>28-06-1999<br>16-03-1999<br>21-12-1998<br>21-12-1998<br>11-04-2000<br>12-09-2000               |
| EP 0791389 A                                    | 27-08-1997                 | DE 19606135 A  | 21-08-1997   |
| EP 0826408 A                                    | 04-03-1998                 | DE 19635385 A  | 05-03-1998   |
| EP 0161470 A                                    | 21-11-1985                 | DE 3412870 A<br>DE 3505354 A<br>AT 35779 T<br>CS 8502576 A<br>DD 231742 A<br>DE 3563820 D<br>JP 60248220 A<br>US 4836988 A<br>US 4725416 A | 17-10-1985<br>17-10-1985<br>15-08-1988<br>14-08-1989<br>08-01-1986<br>25-08-1988<br>07-12-1985<br>06-06-1989<br>16-02-1988 |
| EP 0682974 A                                    | 22-11-1995                 | DE 4417453 C<br>JP 7308547 A   | 04-01-1996<br>28-11-1995   |
| WO 9709112 A                                    | 13-03-1997                 | AT 1177 U<br>AT 199660 T<br>AU 6352396 A<br>DE 29623503 U<br>DE 59606600 D<br>EP 0863790 A<br>ES 2156282 T<br>US 6156277 A                 | 27-12-1996<br>15-03-2001<br>27-03-1997<br>17-09-1998<br>19-04-2001<br>16-09-1998<br>16-06-2001<br>05-12-2000               |
| EP 0211458 A                                    | 25-02-1987                 | DE 3526008 A<br>AT 40954 T<br>CA 1254367 A<br>DE 3662174 D<br>ES 2001027 A<br>US 4810478 A   | 22-01-1987<br>15-03-1989<br>23-05-1989<br>06-04-1989<br>16-04-1988<br>07-03-1989   |

